

# 铝电解槽炭质固体废弃物综合利用进展

刘艳, 胡广艳, 孙伟, 张烨, 王丽

中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

中图分类号: X756 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0166-06  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.024

**摘要** 铝电解槽中产生的炭质固体废弃物属于有毒有害废弃物, 废阳极炭粒和废阴极炭块的处理技术已成为近些年研究热点。依据国内外研究进展, 笔者针对不同炭质固体废弃物的组成, 采取与之相应的处理手段以除去有害组分, 并回收有价值组分。在了解废旧阳极炭粒和废旧阴极炭块的基础上, 简述了国内外目前处理铝电解槽炭质固体废弃物的主要方法, 可归纳为焙烧法、鼓泡流化床法、碱熔法、真空冶炼法、浮选法、浸出法、高温法和安全填埋法, 简述其中具有代表性的处理工艺及其优缺点, 并做出了总结与展望。

**关键词** 铝电解槽; 阳极炭粒; 阴极炭块; 资源化利用

目前, 我国及世界的电解铝产业发展迅猛。据统计, 至2016年12月底, 我国电解铝的铝冶炼企业已建成产能达4 369.8万t, 已运行产能达3 673.9万t。随着电解铝产业的发展, 电解过程中产生的固体废弃物, 如废阴极炭块、废阳极炭粒、废耐火砖、废保温炉渣的产量也迅速增加。统计显示, 每生产1t原铝, 约外排5~15kg炭渣, 2020年全球原铝产量54 186万t, 外排炭渣约542万t<sup>[1-2]</sup>。其中仅我国电解铝行业每年产生的废阴极已达25万t, 近年尚有400多万t的累计堆存量无合适场地填埋。

随着铝电解产能的不断扩大, 炭阳极的需求量不断增大, 炭阳极质量逐渐下降。在铝电解过程中, 由于发生选择性氧化, 未燃烧的骨料颗粒进入电解质溶液中形成炭渣, 一般情况下, 炭渣会在电解质表面燃烧掉, 但在过量的情况下, 需要人工及时打捞, 以减少炭渣对电解的不利影响。过量的炭渣会增大电解质电阻, 降低电解槽效率, 增加电能损耗。当电解质溶液表面漂浮大量炭渣时, 炭渣与炭阳极和炭阴极形成电流通路, 造成电解质压降增大, 电流损失增加, 槽温升高, 产生热槽。因此, 铝电解槽中炭质固体废弃物的安全处置和资源化回收利用已成为电解铝行业亟待解决的问题之一。

## 1 铝电解槽炭质废料来源及危害性

铝电解生产中, 普遍使用大型预焙阳极电解槽, 其底部阴极使用炭质石墨材料。在电解生产中铝电解槽炭渣的产生是不可避免的。炭渣主要来源于三个方面: (1) 炭素阳极的不充分燃烧导致炭粒崩落; (2) 炭素阳极在高温铝液和腐蚀性电解质溶液的侵蚀下产生炭粒剥落; (3) 电解质溶液中溶解的铝与CO<sub>2</sub>、CO发生二次反应, 生成游离的固态炭<sup>[3]</sup>。铝电解槽炭质废料包括铝电解过程中产生的废阴极炭块和废阳极炭粒等, 主要为废阴极炭块。

### 1.1 废阳极炭粒

在铝电解过程中, 阳极炭块主要发生氧化反应生成CO<sub>2</sub>和CO, 少部分未参与电化学反应的炭素材料直接从阳极脱落, 成为阳极炭粒。阳极炭粒主要是以Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>为主的钠铝氟化物、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和C, 其中, 碳含量为40%~60%, 氟含量可达32%<sup>[4-5]</sup>。

### 1.2 废阴极炭块

在铝电解生产过程中, 石墨阴极受到电解质和铝

收稿日期: 2020-12-19

基金项目: 国家重点研究开发项目(2018YFC1901901); 国家自然科学基金项目(U1704252, 51704329); 湖南省战略性含钙矿产资源清洁高效利用重点实验室(2018TP002); 战略性金属矿产资源清洁高效利用协同创新中心; 国家选矿重点实验室(BGRIMM-KJSKL-2019-18)

作者简介: 刘艳(2000-), 女, 河南南阳人, 本科生, 主要从事矿物高效利用研究, E-mail: liuyan2017r@163.com。

通信作者: 王丽(1986-), 女, 山东济宁人, 副教授, 主要从事矿物高效清洁利用, 捕收剂分子设计等方面的研究, E-mail: li\_wang@csu.edu.cn。

液侵蚀会吸收大量氟化盐,在靠近钢棒附近还会生成少量氟化物<sup>[6]</sup>。铝电解槽废阴极炭块的主要成分为C,还含有 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{AlF}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等,其中碳含量为50%~70%,电解质氟化物为30%~50%,氟化物约为0.2%<sup>[4]</sup>。

## 1.3 危害性

### 1.3.1 氟化物

阴极炭块长时间浸没于高温熔盐体系,导致电解液中大量的氟化物渗透到阴极内衬。废旧阴极炭块遇水后,其浸出液含氟量高达6 000 mg/L,远远高于《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》要求的 $\text{F}^- < 50 \text{ mg/L}$ <sup>[7]</sup>,这类氟化物如渗入到土壤、河流和地下水中,会产生有害气体污染环境。

### 1.3.2 氰化物

铝电解池在运行过程中,空气会渗透到电解槽内,与含碳物质和电解液发生反应,生成剧毒的氰化物。研究表明,氰化物的致死剂量仅为1~2 mg/L,氰化物的存在严重威胁周围人类、牲畜和植被的生存环境。

Liu等<sup>[8]</sup>研究铝电解槽中氟化物和氰化物的分布情况时,发现氟化物主要集中在阴极炭块和阴极下方的干屏障层中,而氰化物主要分布于槽体侧壁。因此,在后续处理废旧阴极炭块的研究中,可以根据废旧炭块中氟化物和氰化物的迁移规律<sup>[9]</sup>,将阴极炭块分层处理,在物质含量不同的区域选择与其特性相匹配的处理工艺,做到处理有害物质的同时最大化回收有价值物质,增加铝电解槽的生产效益。

## 2 废阳极炭粒处理技术

目前废阳极炭粒处理技术主要有焙烧法、鼓泡流化床法、碱熔法、真空冶炼法和浮选法等<sup>[10]</sup>,焙烧法和鼓泡流化床法主要是回收电解质,碱熔法主要是回收炭质材料,而真空冶炼法和浮选法可同时回收电解质与炭质材料。

### 2.1 焙烧法

焙烧法的目的是通过回转窑高温焙烧,使炭渣中的炭完全燃烧,获得焙烧残渣电解质,同时尽可能保证电解质不分解、不挥发。在焙烧过程中,应控制焙烧温度在合适的范围内,温度太高,电解质易挥发损失,温度过低,炭不能充分燃烧,此外加入分散剂可防止熔化的电解质粘连设备,加入催化剂可加速炭渣中炭的气化反应。焙烧法的优点在于焙烧所得电解质纯度高,

可直接作为电解原料使用,缺点是该工艺产生了温室气体 $\text{CO}_2$ ,处理不当将造成环境污染,且该工艺对分散剂和催化剂的纯度要求高,致使原料成本高,生产效益有限。

陈喜平等<sup>[2]</sup>在探讨焙烧法处理铝电解槽炭渣的过程中,通过实验确定了添加质量分数12%的催化剂和15%的分散剂,在回转窑转速为1 r/min、焙烧温度为760℃的条件下,炭渣的平均反应率可达95.31%,电解质回收的主要物相为 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和少量 $\text{CaF}_2$ ,其纯度>99%,可直接作为电解质循环使用。

### 2.2 鼓泡流化床法

流化床技术利用流动气体使固体颗粒处于悬浮运动状态,并在此状态下进行物理化学反应。鼓泡流化床法<sup>[11]</sup>通过流态化燃烧技术回收电解铝炭渣中的电解质,具有床体内气固接触特性好、燃烧效率高、燃烧强度高优点,但也存在床层初始高度、炭渣粒度、流化速度不易确定等缺点。

周峻宇<sup>[12]</sup>通过对电解铝炭渣进行化学分析及差热分析探究了炭渣性质,并结合XRD图谱及氧化反应实验分析了炭渣中的具体成分及其反应规律,发现在565~734℃温度区间内利用流态化燃烧技术回收电解铝炭渣中的电解质是可行的。但是,当炭渣粒径较小时,炭渣的夹带扬析比较严重,该技术的经济效益低且污染环境;粒径过大又不利于C与 $\text{O}_2$ 充分反应,且炭渣装入量受到限制。流化速度较大时,炭渣的扬析损失量较多,但流化速度过小,炭渣的流态化质量差。因此,工业应用中需要权衡利弊,选择适宜的炭渣粒度及流化速度,以使生产效益最大化。

### 2.3 碱熔法

碱熔反应是在高于碱性物质熔点的温度下进行的液-固除杂反应。碱熔法利用熔融态的碱性物质去除阳极炭粒中的氧化物和铝硅酸盐等杂质,以获取高纯度的炭质材料<sup>[13]</sup>。碱性物质以NaOH为例,在净化过程中,NaOH熔体首先与炭粒表面的杂质发生反应,随后熔体沿着炭粒表面的裂缝和孔洞逐渐渗透扩散,反应进程加快,炭粒纯度提高。在反应过程中,体系中NaOH熔体的浓度差成为其扩散的驱动力。当氢氧化钠与阳极炭粒的质量比( $\text{NaOH}/\text{SCA}$ )较低时,扩散到炭粒内部的熔体数量较少,反应缓慢;随着 $\text{NaOH}/\text{SCA}$ 的增加,与无机杂质接触的熔体数量增加,炭粒的炭含量提高;当 $\text{NaOH}/\text{SCA}$ 过高时,炭粒纯度基本不变。碱熔法具有所得炭粒纯度高的优点,但存在碱性物质消耗量大、经济成本高、处理时间长等缺点。

Yang等<sup>[14]</sup>提出利用碱熔法净化废阳极炭粒,通过

单因素试验和正交试验研究了碱熔工艺参数对废阳极炭粒净化效果的影响,发现在反应温度为 600 ℃、反应时间为 6.5 h、NaOH 与阳极炭粒质量比为 5.5 : 1 的条件下,阳极炭粒中的炭含量高达 99.10%。随后 Yang 等将净化后的废阳极炭粒用作锂离子电池阳极,既消除了废阳极炭粒污染环境的风险,又实现了炭材料的增值利用。

## 2.4 真空冶炼法

真空冶炼法采用真空蒸馏炉处理电解铝炭渣,在真空环境下加热炭渣,使电解质挥发冷凝,从而实现电解质和炭的有效分离。真空冶炼法的优点是所得电解质纯度高,可直接返回电解槽,缺点是所得炭质材料纯度过低,限制了炭质材料的高值化利用。

柴登鹏等<sup>[15]</sup>采用真空冶金法处理铝电解炭渣,确定出在真空度为 5 Pa、反应温度为 950 ℃、炭粒粒度为 0.5 ~ 1 mm、反应时间为 4 h 的最佳工艺条件下,冷凝物中氟化盐的分离率高达 83%,且冷凝物中基本不含其他杂质,可以返回电解槽直接利用。然而残余炭渣中仍含有较多低挥发性的氟化盐,炭渣的炭含量仅为 74.7%,不能满足工业化使用要求。

## 2.5 浮选法

浮选法处理铝电解槽废阳极炭粒,即按照一定的浮选药剂制度,利用炭和电解质表面润湿性差异,将炭从电解质中分离出来。其主要流程为:首先将炭渣加水磨细制成料浆,随后向料浆中加入浮选药剂处理并进行浮选,浮选过程中炭粉上浮形成泡沫层刮出,而电解质从底流排出,从而实现炭粉与电解质的分离。

梅向阳等<sup>[16]</sup>采用浮选法回收利用废旧阳极炭渣,研究了浮选条件对浮选指标的影响,探究出在料浆质量浓度为 25% ~ 33%、磨料粒度为 -74 μm 占 90%、浮选机转速为 1 800 r/min 的最佳浮选条件下,浮选产品质量得到提高,炭精料中电解质含量降低 8.77%,电解质精料中炭含量降低 3.09%。炭精料及电解质精料质量均得到较大改善,炭精粉可用于铝电解相关炭素产品的生产配料,而浮选电解质可直接返回铝电解工艺使用。

鲍龙飞等<sup>[17]</sup>采用浮选法分选废旧阴极炭块,对比了不加浮选剂和分别以煤油、柴油、松醇油作为浮选剂时的浮选分离效果,证实了浮选法可以高效分选炭与电解质,采用松醇油作为浮选剂时,一段浮选得到的泡沫产品炭纯度可达 74.99%,采用多段浮选,泡沫产品的炭纯度可进一步提高;此外,采用煤油浮选时,电解质选出物的炭含量可降低至 6.93%。东北大学邱竹贤等<sup>[18]</sup>用浮选工艺分选出纯度达 91% 的炭粉和 95%

的电解质。相关资料显示,炭阳极中含有适量电解质时,能降低阳极消耗速度,提高阳极润湿性,从而降低过电压、节省电能,故可将浮选炭粉用作铝电解自焙阳极配料。

浮选法具有浮选生产成本低、产品质量稳定等优点,但也有一定的局限性,如浮选段数多,浮选药剂耗量大,且浮选废水中氟离子含量多,需进行二段处理,增加回收成本。针对浮选法处理铝电解废阳极炭粒还有很多值得深入探索的方向,可以通过改变浮选药剂和浮选设备,也可以通过改变浮选工艺,采用反浮选等手段,实现炭粉与电解质的高效分离。

## 3 废阴极炭块处理技术

废阴极炭块的综合利用主要是回收炭质材料与氟化物,处理方法有浸出法、高温法<sup>[19]</sup>、安全填埋法、铝土矿烧结法<sup>[20]</sup>、电弧炉生产高纯碳粒法<sup>[5]</sup>和浮选—化学处理工艺<sup>[21-22]</sup>等。

### 3.1 浸出法

浸出法处理废旧阴极炭块是近年来研究较多的方法之一<sup>[7,23-25]</sup>。此方法主要通过酸浸和碱浸溶解炭块中的可溶物质以回收高品位炭及电解质,主要工艺流程为:将铝电解废阴极炭块破碎,先用水浸出废阴极炭块中的可溶性氟化盐(主要为 NaF),再利用强酸和强碱溶解不溶于水的电解质,以回收溶解后液体中的有价电解质,浸出炭粉经水洗处理后可得到较高品位的炭粉。

#### 3.1.1 酸碱浸出法

酸碱浸出法通过酸、碱反应能够最大程度地溶解炭块中的可溶物质以回收高品位炭及电解质。该方法具有能耗低和无二次污染等优点,但存在处理后废液较多的缺点。

尹小林等<sup>[26]</sup>利用超临界 CO<sub>2</sub> 与无机质“不相溶”却与炭素“相溶”的特点及无机质与炭素浆料间的密度差异,采用酸浸法配合重力沉降分离、离心分离、管道中流动层析分离的方法,实现了无机质组分和炭素组分的有效分离。

Shi 等<sup>[27]</sup>采用碱-酸两步浸出法将冰晶石和炭从废旧阴极炭块中分离出。首先加入 NaOH 进行碱浸,尽可能使可溶性化合物 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解,浸出所得碳纯度可达 72.7%,浸出率达 65.0%。随后利用 HCl 进行酸浸,以溶解 NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub> 和 CaF<sub>2</sub>,此时碳纯度提高到 96.4%,浸出率升至 96.2%。最后将碱浸和酸浸所得浸出液混合以析出冰晶石,在溶液温度为 70 ℃、pH 为 9 的环境下沉积 2 h,冰晶石析出率达 95.6%,得

到的  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  纯度高达 96.4%。

### 3.1.2 真空蒸馏浸出法

真空蒸馏浸出法主要是通过真空蒸馏使氟化物等挥发结晶,氟化物分解,将其从炭块中分离出,实现有害物质的分解与有价组分的回收。该方法的优点是工艺简单、生产成本低,但存在能耗高的缺点。

王耀武等<sup>[28]</sup>采用真空蒸馏后再进行浸出的方法实现了有价组分的回收。将废旧阴极炭块破碎处理后放入真空蒸馏器中蒸馏,能有效分离  $\text{NaF}$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  和金属钠,分离物随蒸汽逸出并在结晶器中结晶。蒸馏后的炭纯度高达 90%,阴极炭块的孔隙率达到 20% 以上,有利于后续浸出。

Li 等<sup>[29]</sup>提出采用真空蒸馏方法处理废槽衬,在温度为 700 °C 的条件下,可溶性氟化物( $\text{NaF}$  和  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) 在冷凝器中冷凝,从废槽衬中分离出后,可返回铝电解槽中重复使用。富含 C 和  $\text{CaF}_2$  的蒸馏残渣可作为冶金工业的替代燃料和还原剂。

Xie 等<sup>[30]</sup>提出一种联合控温-真空处理的工艺,利用 FactSage 7.0 软件进行热力学分析,并通过 SEM 和 XRD 对产物进行性能测试,综合考察了温度、真空度、停留时间等因素对脱毒效果的影响,发现在温度为 1 700 °C、真空度为 3 000 Pa、停留时间为 2 h 的最优条件下,氟化物完全分解,可溶性氟化物含量降至 3.5 mg/L,炭块中固定碳含量高达 97.89%。

### 3.1.3 超声波处理和加压浸出法

超高温加压浸出法在破坏并去除氟化物的同时,能够实现炭与氟化物的有效分离,制得高纯度炭粉。该方法具有分离效率高、分离所得炭粉纯度高的优点,但存在工艺复杂、处理费用高等缺点。

Saterlay 等<sup>[31]</sup>采用超声波处理废旧阴极炭块,发现氟化物在超声波环境下可被  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化破坏,阴极炭块的浸出速度和浸出率均比常规浸出快。

Xiao 等<sup>[25]</sup>对铝电解废阴极炭块进行碱浸,研究超声辅助和传统浸出方式对氟元素浸出率和浸出残渣炭含量的影响,发现超声波辅助碱浸处理阴极炭块的处理时间比传统工艺缩短了 55.6%,杂质去除率更高。超声波辅助碱浸工艺能够有效去除废阴极炭块中的可溶性杂质。与传统浸出方法相比,超声辅助浸出过程中电解质组分与炭质材料的分离更容易、更完整,且超声波辅助碱浸浸出滤液的氟化物含量明显更低。

冉少念等<sup>[32]</sup>利用超声波碱浸和加压酸浸方法联合处理电解铝废阴极炭块,将废旧阴极炭块破碎粉磨后加入碱性溶液制得碱性浆液,然后将碱性浆液在超声波频率为 27 ~ 100 kHz、功率为 300 ~ 750 W、温度为

20 ~ 100 °C 的条件下处理 10 ~ 60 min,将浸出的炭粉水洗后加入酸性溶液制得酸性浆液,随后将酸性浆液置于 0.5 ~ 5 MPa 的压力、200 ~ 800 r/min 的搅拌速度、80 ~ 200 °C 的温度下进行加压搅拌浸出,最终获得石墨粉。此工艺通过超声波碱浸使废阴极炭块中可溶物质与碱反应,使大部分氟化物与炭有效分离,碱浸后炭粉的固定碳含量高达 86%。同时可以将炭块中的  $\text{F}^-$  和  $\text{CN}^-$  限制在碱性环境中,有效防止 HF 和 HCN 的生成,随后通过加压酸浸高效浸出炭粉微孔中的电解质,最后所得炭粉纯度高达 98%。此法虽能得到高纯度炭粉,但处理工艺复杂,处理费用较高。

## 3.2 高温水解法

高温水解法即在 1 000 °C 以上的高温环境中水解废阴极炭块中的氟化物与氟化物,在实现氟化物分解的同时,也实现了氟化物的转化回收<sup>[33]</sup>。该方法工艺简单,但存在处理成本高、能耗高、二次污染治理困难等缺点。

最具代表性的为 Dentschman JE 和 Lobos JS 等<sup>[34]</sup>用 1 200 °C 以上的热水水解法处理废阴极炭块,使氟化物与水汽反应生成氟化氢溶液,再用合成法生产氟化铝,并用石膏收集溶液中的氟离子。

美国凯撒公司发明了一种在高温下处理废旧阴极炭块的方法,通过在 1 100 ~ 1 350 °C 下水解氟化物和氟化物,形成 HF 气体和气态  $\text{NaF}$ ,残渣中含有氧化钠和氧化铝。

## 3.3 超高温煅烧法

超高温煅烧法<sup>[35]</sup>依据废阴极炭块中氟化物、氟化物及炭素的物理化学性质差异,通过 2 000 ~ 3 000 °C 超高温挥发出其中的氟化物、分解其中的氟化物,由于真空条件下炭素不能燃烧,从而实现废阴极中炭与氟化物、氟化物的有效分离。同时,超高温处理能大大提高废阴极炭块的石墨化程度,得到高纯度的石墨质炭素材料。超高温处理过程中产生的废气可通过水喷淋法吸附回收其中的氟化物,实现电解铝废阴极炭块的无害化处置及资源化利用。该方法所得的炭素材料纯度高,但存在环境污染、设备投资大等问题。

申世富等<sup>[36]</sup>公开了一种电解铝废阴极炭块的高温处置方法。该方法将电解铝废阴极炭块破碎至 3 ~ 15 mm,然后将其置于 2 600 ~ 2 800 °C 超高温真空电炉中焙烧,以挥发其中的氟化物、分解其中的氟化物为氟化物,高温烟气经水雾吸收再经过滤烘干等工序处理,得到的氟化物可回用到铝电解中,超高温焙烧后的阴极炭素材料经冷却后可卸出超高温炉,成为固定碳含量高达 97% 的炭素材料。但该方法也存在一些问

题,废阴极炭块在破碎筛分过程中会产生含氰化物的有毒粉尘与有毒气体,此外,由于1 200 ℃的水蒸汽足以将氟化钙等氟化物直接转化为剧毒的氟化氢,所以该工艺在2 600~2 800 ℃挥发的氟化物气体采用水雾吸收对设备的要求太高。

### 3.4 安全填埋法

由于现有的处理方法存在高能耗和二次污染等问题,因此,电解铝废阴极炭块的环境污染问题一直没有得到有效解决,致使绝大多数铝电解槽废阴极炭块仍被弃置,目前主要采用高成本的安全填埋法<sup>[37]</sup>。而当前普遍采用的填埋、堆存方法处理电解铝固体废弃物,会对环境造成极大危害,即使完全按危险废物的无害化填埋仍将产生持续性污染,并造成大量资源浪费。

## 4 结论及展望

(1) 铝电解槽炭质固体废弃物主要包括电解铝过程中产生的废阴极炭块和废阳极炭粒,其成分主要是氟化物、炭及氧化铝,还有少量的氰化物,这些炭质固体废弃物如处理不当,将造成严重的环境污染。

(2) 废旧阳极炭粒的处理技术有焙烧法、鼓泡流化床法、碱熔法、真空冶炼法和浮选法等,其中焙烧法和真空冶炼法所得电解质纯度高,碱熔法所得炭粒纯度高,浮选法相对成本较低、产品质量稳定,应在今后的研究过程中做到优化处理流程,循环利用浸出液,根据产品需求,构建适配物料性质的多技术耦合机制,有望实现铝电解废阳极炭粒的高效利用。

(3) 废旧阴极炭块的处理技术有浸出法、高温水解法、超高温煅烧法和安全填埋法等多种技术,但各有利弊,如何在实现氰化物充分分解的同时实现炭与氟化物的最大化回收有待深入研究。

### 参考文献:

[1] International Aluminium Institute. Primary aluminium production [EB/OL]. (2020-12-21) [2021-01-03]. <https://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/#data>.

[2] 陈喜平,赵淋,罗钟生. 回收铝电解炭渣中电解质的研究[J]. 轻金属, 2009(12): 21-25.

[3] 刘长松,武士卫. 铝电解槽生产中炭渣生成的原因及处理方法的探讨[J]. 世界有色金属, 2020(14): 19-20.

[4] 尹小林. 一种铝电解槽炭质废料再生为替代性燃煤的方法. 中国: 107363074B[P]. 2019-07-30.

[5] 武正君,宋良杰. 铝电解过程危险废物的资源化利用技术[J]. 环境科学导刊, 2019, 38(5): 75-78.

[6] CHAUKE L, GARBERS-CRAIG AM. Reactivity between carbon cathode materials and electrolyte based on industrial and laboratory data [J]. Carbon, 2013, 58(1): 40-45.

[7] 李丹,李立安,宋俭. 一种铝电解槽废弃阴极炭块的回收利用方法. 中国: 107282598A[P]. 2017-10-24.

[8] LIU F, XIE M, LIU W, et al. Footprint of harmful substances in spent pot lining of aluminum reduction cell [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(7): 1956-1963.

[9] 张博. 铝电解槽废旧阴极处置过程中F<sup>-</sup>的迁移规律[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.

[10] 魏应伟,谷万铎,王兆文. 铝电解槽废阴极炭块组成特性及浮选无害化处理试验线生产应用现状[C]//中国有色金属学会,湖南省有色金属学会. 2012年(长沙)第五届中西部有色金属工业发展论坛论文集. 2012: 453-456.

[11] ZOU Z, ZHU J, YAN D, et al. CFD simulation of fluidized magnetic roasting coupled with random nucleation model [J]. Chemical Engineering Science, 2021, 229, [2021-2-24]. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116148>.

[12] 周峻宇. 鼓泡流化床技术处理铝电解碳渣研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.

[13] WANG H, FENG Q, TANG X, et al. Preparation of high-purity graphite from a fine microcrystalline graphite concentrate: Effect of alkali roasting pre-treatment and acid leaching process [J]. Separation Science and Technology, 2016, 51(14): 2465-2472.

[14] YANG K, GONG P, XIN X, et al. Purifying spent carbon anode (SCA) from aluminum reduction industry by alkali fusion method to apply for Li-ion batteries anodes: From waste to resource [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 116: 121-127.

[15] 柴登鹏,候光辉,黄海波. 真空冶金法处理铝电解碳渣试验研究[J]. 轻金属, 2016(4): 25-27.

[16] 梅向阳,李俊,于站良. 浮选法回收利用碳渣实验研究[J]. 轻金属, 2016(4): 28-30.

[17] 鲍飞龙,赵俊学,唐雯聃,等. 铝电解槽废旧阴极的分选与回收利用[J]. 中国有色金属, 2014(3): 51-54.

[18] 卢惠民,邱竹贤. 浮选法综合利用铝电解槽废阴极炭块的工艺研究[J]. 金属矿山, 1997(6): 33-35.

[19] 张周,陈雯,谢文东,等. 铝电解废阴极炭块回收利用综述[J]. 有色金属科学与工程, 2020(1): 28-33.

[20] LI W, CHEN X. Development Status of Processing Technology for Spent Potlining in China [J]. Light Metals, 2013: 1064-1066.

[21] 申士富,牛庆仁,骆有发,等. 一种从铝电解槽废阴极炭块中回收石墨的方法. 中国: 101811695B[P]. 2012-07-11.

[22] 肖劲,袁杰,田忠良,等. 一种铝电解槽废旧阴极炭块综合回收方法. 中国: 106064813A[P]. 2016-11-02.

[23] YAO Z, ZHONG Q, XIAO J, et al. An environmental-friendly process for dissociating toxic substances and recovering valuable components from spent carbon cathode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404, [2021-2-24]. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124120>.

[24] YUAN J, XIAO J, LI F, et al. Co-treatment of spent cathode carbon in caustic and acid leaching process under ultrasonic assisted for preparation of SiC [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 41: 608-618.

[25] XIAO J, YUAN J, TIAN Z, et al. Comparison of ultrasound-assisted and traditional caustic leaching of spent cathode carbon (SCC) from aluminum electrolysis [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 40: 21-29.

[26] 尹小林. 一种铝电解槽炭质废料的清洁回收利用方法. 中国: 107381534A[P]. 2017-11-24.

[27] SHI Z, LI W, HU X, et al. Recovery of carbon and cryolite from spent pot lining of aluminium reduction cells by chemical leaching [J].

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(1): 222-227.

- [28] 王耀武,狄跃忠,王宇,等.一种铝电解槽废阴极炭块的提纯方法.中国:109437149A[P].2019-03-08.
- [29] LI N, GAO L, CHATTOPADHYAY K. Migration Behavior of Fluorides in Spent Potlining During Vacuum Distillation Method [M]. // Light Metals 2019. Chesonis C: Springer, Cham, 2019: 867-872 [2021-2-24]. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-05864-7\\_105](https://doi.org/10.1007/978-3-030-05864-7_105).
- [30] XIE M, LI R, ZHAO H, et al. Detoxification of spent cathode carbon blocks from aluminum smelters by joint controlling temperature - vacuum process [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 249, [2021-2-24]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119370>.
- [31] SATERLAY A J, HONG Q, COMPTON R G, et al. Ultrasonically enhanced leaching: removal and destruction of cyanide and other ions from used carbon cathodes [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2000, 7(1): 1

-6.

- [32] 冉少念,刘显彬,马灵菊,等.一种超声波碱浸和加压酸浸联合处理电解铝废阴极炭块的方法.中国:107857263A[P].2018-03-30.
- [33] BINGS N H. 铝电解槽废内衬的高温水解 [J]. 轻金属, 1986(1): 35-39.
- [34] 申士富,王金玲,牛庆仁,等.电解铝固体废弃物的环境危害及处理技术研究现状 [C]//中国环境科学学会.2010 中国环境科学学会学术年会论文集(第四卷).2010:270-276.
- [35] 王旭东,曹国法,朱振国,等.用电解铝废阴极炭块生产全石墨化碳素制品的系统及方法.中国:105132950B[P].2017-08-08.
- [36] 申士富,骆有发,刘海营,等.一种电解铝废阴极的高温处置方法.中国:105642649A[P].2016-06-08.
- [37] 李平.危险废物处理处置技术 [J]. 北方环境, 2013, 25(12): 132-134.

## Progress in Comprehensive Utilization of Carbon Solid Waste in Aluminum Electrolytic Cell

LIU Yan, HU Guangyan, SUN Wei, ZHANG Ye, WANG Li

*School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China*

**Abstract:** The solid carbon waste generated in aluminum electrolytic cell is toxic and hazardous waste. The treatment technology of waste anode carbon particles and waste cathode carbon blocks has become a research hotspot in recent years. On the basis of research progress at home and abroad, the author adopted corresponding treatment measures to remove the harmful components and recover the valuable components according to the composition of different carbon solid wastes. Based on the understanding of waste anode carbon particles and waste cathode carbon blocks, the main methods for treating carbon solid waste of aluminum electrolytic cells at home and abroad are briefly described, which can be summarized as roasting method, bubbling fluidized bed method, alkali fusion method, vacuum smelting method, flotation, leaching, high temperature method and safe landfill method. The representative treatment processes and their advantages and disadvantages are briefly described, and a summary and prospect are made.

**Key words:** aluminum electrolytic cell; anode carbon particles; cathode carbon block; resource utilization

引用格式:刘艳,胡广艳,孙伟,张烨,王丽.铝电解槽炭质固体废弃物综合利用进展[J].矿产保护与利用,2021,41(1):166-171.

Liu Y, Hu GY, Sun W, Zhang Y, and Wang L. Progress in comprehensive utilization of carbon solid waste in aluminum electrolytic cell[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 166-171.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn